

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221565

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. C08J 11/24
C08G 63/52
C08J 11/26
C08J 11/28

(21)Application number : 08-030570

(71)Applicant : WAKAYAMA PREF GOV
MIYASOU CHEM KK

(22)Date of filing : 19.02.1996

(72)Inventor : KUBOTA SHIZUO
ITO OSAMU
MIYAMOTO HIROYUKI

(54) METHOD FOR RECYCLING WASTE CURED UNSATURATED POLYESTER RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To recycle waste cured unsaturated polyester resins into starting materials of industrial value by chemically decomposing the waste resins with a simple equipment.

SOLUTION: Waste cured unsaturated polyester resins are ground and decomposed at 100-300° C desirably under elevated pressure in the presence of a catalyst and 0.2-30 (in terms of a ratio to the waste resins) at least one component selected from among saturated dicarboxylic acids, unsaturated dicarboxylic acids, alkyl saturated dicarboxylates, aryl saturated dicarboxylates, alkyl unsaturated dicarboxylates, aryl unsaturated dicarboxylates, diamines, bisphenol derivatives, dithiols, etc., and the raw materials for resins are recovered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2846278

[Date of registration] 30.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

- Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221565

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 11/24	C F E		C 0 8 J 11/24	C F E
C 0 8 G 63/52	N P M		C 0 8 G 63/52	N P M
C 0 8 J 11/26	C F E		C 0 8 J 11/26	C F E
11/28	C F E		11/28	C F E

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-30570
(22) 出願日 平成8年(1996)2月19日

(71) 出願人 591023594
和歌山県
和歌山県和歌山市小松原通1-1
(71) 出願人 594104814
宮惣ケミカル株式会社
和歌山県田辺市湊416
(72) 発明者 久保田 静男
和歌山県伊都郡かつらぎ町東波田567番地
(72) 発明者 伊藤 修
和歌山県和歌山市満屋292番地7
(72) 発明者 宮本 博行
和歌山県田辺市湊416 宮惣ケミカル株式
会社内
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法

(57) 【要約】

【課題】 硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して、工業的に有用な原料を得ることによって、廃棄物の再利用を図り得る方法を提供する。

【解決手段】 硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を、ジカルボン酸、ジアミン等の分解用成分を用いて分解することによって樹脂原料を得る。この樹脂原料を用いて、不飽和ポリエステル樹脂を再合成し、ケミカルリサイクルする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を、飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸アルキルエステル、飽和ジカルボン酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル、不飽和ジカルボン酸アリールエステル、ジアミン、ビスフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体エステル、二価フェノール、二価フェノールエステル、ジチオール、ジチオールエステル、アミノアルコール、アミノアルコールエステル、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アルキルエステル、アミノカルボン酸アリールエステル、アミノフェノール、アミノフェノールエステル、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸エステル、モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステル、水、グリコールエステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分を用いて分解することによって、樹脂原料を得る工程を備える、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項2】 前記分解は、圧力下で行なうことを特徴とする、請求項1記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項3】 前記樹脂原料が、飽和ジカルボン酸および飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

不飽和ジカルボン酸および不飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、グリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

ジアミン、ビスフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体エステル、二価フェノール、二価フェノールエステル、ジチオール、ジチオールエステル、アミノアルコール、アミノアルコールエステル、アミノフェノール、アミノフェノールエステルおよびグリコールエステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸と反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

アミノカルボン酸、アミノカルボン酸エステル、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸およびメルカプトカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、
モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステル

および水からなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、未反応の過剰の前記モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステルおよび水からなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分を除去した後、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得る工程と、前記再生不飽和ポリエステル樹脂を、重合開始剤の存在下、スチレン、メタクリル酸メチル、ビニルトルエン、酢酸ビニルおよびジアリルフタレートからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分により、架橋させて、硬化不飽和ポリエステル樹脂を得る工程とをさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項4】 前記樹脂原料が、飽和ジカルボン酸および飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

不飽和ジカルボン酸および不飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、グリコールおよび飽和二塩基酸と反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

ジアミン、ビスフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体エステル、二価フェノール、二価フェノールエステル、ジチオール、ジチオールエステル、アミノアルコール、アミノアルコールエステル、アミノフェノール、アミノフェノールエステルおよびグリコールエステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸および飽和二塩基酸と反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

アミノカルボン酸、アミノカルボン酸エステル、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸およびメルカプトカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得、

モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステルおよび水からなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である場合は、未反応の過剰の前記モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステルおよび水からなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分を除去した後、不飽和二塩基酸、グリコールおよび飽和二塩基酸と反応させて再生不飽和ポリエステル樹脂を得る工程と、

前記再生不飽和ポリエステル樹脂を、重合開始剤の存在下、スチレン、メタクリル酸メチル、ビニルトルエン、酢酸ビニルおよびジアリルフタレートからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分により、架橋させて、硬化不飽和ポリエステル樹脂を得る工程とをさらに備える、請求項1または2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項5】 前記反応に用いられる不飽和二塩基酸は、前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の不飽和ジカルボン酸および不飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物であり、前記飽和二塩基酸は前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の飽和ジカルボン酸および飽和ジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物であり、グリコールは前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジアミン、ビスフェノール、二価フェノール、ジチオール、ビスフェノールエステル、二価フェノールエステルおよびジチオールエステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物である、請求項3または請求項4記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項6】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の、ビスフェノール、二価フェノール、ジチオール、アミノアルコールおよびアミノフェノールからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物を、ジイソシアナートと反応させて、再生ポリウレタンを得る工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項7】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂はFRPである、請求項1～請求項6のいずれかに記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項8】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジアミンによる分解物を、ジカルボン酸、ジカルボン酸クロリド、およびジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分と反応させて、再生ポリアミドを合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項9】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジカルボン酸およびジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物を、ジアミンと反応させて、再生ポリアミドを合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項10】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジアミンによる分解物と、前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジカルボン酸およびジカルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物とを反応させて、再生ポリアミドを合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬

化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項11】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジアミンによる分解物を、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることにより再生エポキシ樹脂を合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項12】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の、ビスフェノール、二価フェノール、およびアミノフェノールからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分による分解物を、ホルムアルデヒドと反応させて、再生フェノール樹脂を合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項13】 前記硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のジアミンによる分解物を、ジイソシアナートと反応させて、再生ポリ尿素を得る工程をさらに備える、請求項1または請求項2記載の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法に関するもので、特に、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して工業的に価値のある原料を得ることによって再利用を図ろうとする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】たとえば、ボタンの多くは、硬化不飽和ポリエステル樹脂から構成されている。このようなボタンは、硬化不飽和ポリエステル樹脂シートを打ち抜き、得られた中間製品を削ることによって製造されている。しかしながら、この製造工程において産み出される打ち抜き屑や削り屑の量は、原料のほぼ50%程度を占めている。

【0003】また、不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスに用いた繊維強化プラスチック製品（FRP船、バスタブ等）等の廃棄処理にも困っている。したがって、このような硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用が望まれるところである。

【0004】しかしながら、硬化不飽和ポリエステル樹脂は、熱硬化性樹脂であり、かつ三次元網目構造を有していることから、その廃棄物を、たとえばポリプロピレンのような熱可塑性樹脂で行なわれているように、再溶解して再成形することはできない。また、硬化不飽和ポリエステル樹脂は、溶媒に溶かすこともできない。

【0005】そこで、硬化不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスに用いた繊維強化プラスチック（FRP）廃棄物を微粉砕し、これをそのままフィラーとして再利用する研究が行なわれている（福田宜弘、科学と工業、68（2）、60（1994））。しかしながら、この方法では、廃棄物粉末の量を増せば増すほど再生された樹

脂の強度が低下し、強度は新しい不飽和ポリエステル樹脂量に専ら依存する、という問題に遭遇することが、本発明者によって確認されている。

【0006】他方、上述したFRPを、水蒸気雰囲気下、500℃の温度で分解し、フタル酸等の成分を得ようとする研究もある（小林良生、科学と工業、66（10）、452（1992）；浜田和秀、細川純、西山昌史、高分子論文集、49（8）、655（1992）；小林良生、第42回高分子夏季大学講演要旨集、p. 134（1994））。また、FRPの水蒸気熱分解炉も考案されている。しかしながら、このようなFRPの熱分解には500℃といった高温が必要であり、そのために、この方法は、特殊な設備がなければ実施できない、という問題を有している。また、FRPに含まれているガラス繊維は、高温のため劣化する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】それゆえに、この発明の目的は、簡易な設備をもって、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して工業的に価値のある原料を得ることによって再利用を図ろうとする方法、すなわち硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物をケミカルリサイクルする方法を提供しようとすることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するために、本発明者らは、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を粉砕した後、100～300℃程度でジカルボン酸、ジアミン等により分解し、この分解物を樹脂成分として用い、不飽和ポリエステル樹脂等を再合成しケミカルリサイクルする硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法を発明した。

【0009】すなわち、この発明による硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法は、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を、飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸アルキルエステル、飽和ジカルボン酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル、不飽和ジカルボン酸アリールエステル、ジアミン、ビスフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体エステル、二価フェノール類、二価フェノールエステル、ジチオール、ジチオールエステル、アミノアルコール、アミノアルコールエステル、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アルキルエステル、アミノカルボン酸アリールエステル、アミノフェノール、アミノフェノールエステル、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸エステル、モノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、モノアルコール、モノアルコールエステル、モノフェノール、モノフェノールエステル、モノチオール、モノチオールエステル、水、グリコールエステルからなる群から選ばれる少なくとも一以上の成分を用いて分解することによって、樹脂原料を得る工程を備えている。

【0010】好ましくは、分解は、圧力下で行なわれるとよい。この発明は、前述したボタンの製造に使用された樹脂の廃棄物だけでなく、広く一般の硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用に適用することができる。また、この発明が適用される硬化不飽和ポリエステル樹脂は、炭酸カルシウム等のフィラーを含んだものでも、ガラス繊維等を複合した複合材料であってもよい。中でも、本発明は、特にFRP（繊維強化プラスチック）に好ましく適用される。

【0011】この発明において、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物は、好ましくは、粉砕とふるいに掛ける前処理を行なわれた後、分解処理される。この前処理によって、廃棄物の分解がより促進されるからである。このような廃棄物の粉砕には、たとえば、衝撃式破砕機（ハンマー式またはチェーン式）、せん断式破砕機、切断式破砕機、圧縮式破砕機（ロール式、コンベア式、スクリュ式）、スタンプミル、ボールミル、ロッドミル、等によって行なうことができる。粉砕によって得られた廃棄物粉末の粒度は、小さい方が好ましく、たとえば、目の開き0.5mm、好ましくは0.3mm、さら好ましくは0.1mmのふるいを通した粉末が有利に用いられる。

【0012】なお、この発明において、フィラーの入った硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を分解する際には、分解前の粉砕時にフィラーを分離するか、あるいは分解後にフィラーを分離することができる。

【0013】この発明において、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物と分解に用いる化合物との重量比は、1:0.2～30、好ましくは1:0.5～10であるといよい。この比を変えることにより、分解物の分子量を調整できる。分解試薬が少ないと分解物の分子量が大きくなり、分解試薬が多いと分解物の分子量は小さくなる。

【0014】そして、分解した液を新しい分解試薬に加えて、さらに硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を分解することができる。また、分解物より過剰の分解試薬を分離することにより、廃棄樹脂を効率良くリサイクルできる。

【0015】この発明において、飽和ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クロロコハク酸、プロモコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、フタル酸、クロロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テトラブromフタル酸、クロレンド酸、フェニルコハク酸、o-カルボキシフェニル酢酸、o-フェニレン二酢酸、不飽和ジカルボン酸としては、マレ

イン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、クロロフマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸、ムコン酸がある。

【0016】飽和ジカルボン酸としては、ポリエステル繊維のアルカリ減量加工で排出されるテレフタル酸も用いることができる。

【0017】ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルアミンが使用できる。

【0018】ビスフェノール誘導体としては、2, 2-ビス(4-ハイドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ハイドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン、 α , α' -ビス(4-ハイドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、2, 2-ビス(4-ハイドロキシフェニル)ブタン、1, 1-(4-ハイドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールAP)、ビス(4-ハイドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ハイドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、テトラメチルビスフェノールS、ビス(4-ハイドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、テトラメチルビスフェノールF、2, 2'-メチレンビス(p-クレゾール)、1, 1-ビス(4-ハイドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 1-ビス(4-ハイドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、2, 2-ビス(3-メチル-4-ハイドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、ビス(3-ハイドロキシフェノキシ)エタン、ビス(3-ハイドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-ハイドロキシフェニル)アミン、4, 4'-ビフェノール、テトラブロムビフェノール、1, 1'-ビス(2-ハイドロキシナフチル)スルフィドがある。

【0019】二価フェノールとしては、o-ジヒドロキシベンゼン、m-ジヒドロキシベンゼン、p-ジヒドロキシベンゼン(ヒドロキノン)、3, 4-トルエンジオール、2, 4-トルエンジオール、3, 5-トルエンジオール、2, 5-トルエンジオール、p-キシレン-2, 6-ジオール、m-キシレン-4, 6-ジオール、p-キシレン-2, 5-ジオールがある。

【0020】ジチオールとしては、エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、トルエンジチオール、キシレン- α , α' -ジチオールがある。

【0021】アミノアルコールとしては、2-アミノエタノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、アミノフェノールとしては、o-アミノフェノール、アミノクレゾール、p-(2-アミノエチル)フェノールがある。

【0022】ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン酸、2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン酸、2-エチル-2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシ-9-オクタデセン酸、3, 3, 3-トリクロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、5-クロロサリチル酸、メチルサリチル酸、ヒドロキシフェニル酢酸、3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、マンデル酸、フェニル乳酸、3-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、ヒドロキシケイ皮酸、メルカプトカルボン酸としては、メルカプト酢酸、メルカプトコハク酸、チオサリチル酸、アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、3-アミノプロピオン酸、2-アミノ酪酸、3-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、 α -アミノ吉草酸、 α -アミノイソ吉草酸、2-アミノ-2-メチル酪酸、 α -アミノヘキサン酸、2-アミノ-4-メチル吉草酸、2-アミノ-3-メチル吉草酸、セリン、トレオニン、システイン、フェニルアラニン、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、アミノ安息香酸、アミノケイ皮酸がある。

【0023】カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸アリールエステルとしては、アルキル基が炭素数1~4のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、フェニルのエステルがある。フェノール、チオール、アルコールのエステルとしては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、安息香酸のエステルがある。

【0024】この発明において、分解に際しては、好ましくは触媒が用いられる。この分解の触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムなどの酢酸金属塩、酸化アンチモン、トリブチル錫メトキシド、およびこれらの混合物がある。なお、触媒を用いなくても分解を行なうことは可能である。

【0025】また、この発明において、分解の温度は、100℃から300℃程度が必要である。好ましくは200℃~300℃の分解温度であれば、分解速度も速くて良い。この程度の温度では、廃棄FRPの分解の際、ガラス繊維は劣化しない。

【0026】また、本発明において、分解は、窒素雰囲気

気下で行なうことが望ましい。酸化反応による着色等を防止することができるからである。

【0027】さらに、本発明において、分解は、大気圧下あるいは加圧下のいずれでも行なうことができる。たとえば、低沸点ジカルボン酸、ジアミン等を用いる場合は、加圧下で分解を行なうことにより、その沸点以上の温度で反応を行なうことができる。また、圧力下で反応を行なうために反応容器を密閉することは、上述した酸化防止の点からも好ましい。

【0028】また、本発明に用いられる分解用成分のうち、特に、ジカルボン酸、ジアミン、ビスフェノール誘導体、ジチオールは、分解が容易で、かつ、分解速度も速いため好ましい。

【0029】さらに、この発明によれば、上述のようにして得られた硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解物は、工業的に有用な樹脂を得るための原料として有効に用いることができる。たとえば、飽和ジカルボン酸または飽和ジカルボン酸エステルによる分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて、再生不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。不飽和ジカルボン酸または不飽和ジカルボン酸エステルによる分解物である場合は、グリコールおよび必要ならば飽和二塩基酸と反応させて、再生不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。ジアミン、ビスフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体エステル、二価フェノール、二価フェノールエステル、ジチオール、ジチオールエステル、アミノアルコール、アミノアルコールエステル、アミノフェノール、アミノフェノールエステルまたはグリコールエステルによる分解物である場合は、不飽和二塩基酸および必要ならば飽和二塩基酸と反応させて、再生不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。アミノカルボン酸、アミノカルボン酸エステル、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸またはメルカプトカルボン酸エステルによる分解物である場合は、不飽和二塩基酸およびグリコールと反応させて、再生不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。モノカルボン酸、モノアルコール、モノフェノール、モノチオール、モノカルボン酸エステル、モノアルコールエステル、モノフェノールエステル、モノチオールエステルまたは水による分解物である場合は、未反応の過剰のモノカルボン酸、モノアルコール、モノフェノール、モノチオール、モノカルボン酸エステル、モノアルコールエステル、モノフェノールエステル、モノチオールエステルまたは水を除去した後、不飽和二塩基酸およびグリコール、さらに必要ならば飽和二塩基酸と反応させて、再生不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。

【0030】そして、このようにして得られた再生不飽和ポリエステル樹脂を、重合開始剤の存在下で、スチレン、メタクリル酸メチル、ビニルトルエン、または酢酸

ビニル等のフマル酸エステル成分と共重合可能なビニルモノマーまたはジアリルフタレートにより、架橋させて、硬化不飽和ポリエステル樹脂を得ることができる。そして、この再生樹脂は、繰返し再生できる。

【0031】すなわち、ジカルボン酸による分解物は、ジカルボン酸として樹脂原料に用いられる。ジアミンによる分解物は、末端にアミノ基を有する樹脂原料として用いられる。ビスフェノールによる分解物は、末端にフェノール基を有する樹脂原料として用いられる。ジチオールによる分解物は、末端にチオール基を有する樹脂原料として用いられる。

【0032】また、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解物は、以下のように、不飽和二塩基酸、飽和二塩基酸またはグリコールの成分として再合成に用いることもできる。そして、この場合は、このようにして得られた再生樹脂は、繰返し分解および再合成ができる。

【0033】たとえば、ビスフェノール誘導体、二価フェノール、ジチオール、アミノアルコールまたはアミノフェノールによる分解物は、ジイソシアナートと反応させて、再生ポリウレタンを得ることができる。ジアミンによる分解物はジイソシアナートと反応させて、再生ポリ尿素を得ることができる。

【0034】ジアミンによる分解物はジカルボン酸、ジカルボン酸クロリドまたはジカルボン酸エステルと反応させて、再生ポリアミドを合成することができる。ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルによる分解物は、ジアミンと反応させて、再生ポリアミドを合成することができる。ジアミンによる分解物と、ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルによる分解物とを反応させて、再生ポリアミドを合成することもできる。

【0035】ジアミンによる分解物は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることにより、再生エポキシ樹脂の合成ができる。

【0036】ビスフェノール、二価フェノール、アミノフェノールによる分解物は、ホルムアルデヒドと反応させて、再生フェノール樹脂の合成ができる。

【0037】なお、不飽和ポリエステル樹脂の合成は、通常法により行なうことができる。すなわち、反応温度を140℃から230℃とし、窒素下で水を留去しながら、2時間から6時間程度縮合させる。そして、冷却後、スチレンを30%～40%入れ、重合禁止剤としてハイドロキノンを用いる。

【0038】このようにして再生された再生不飽和ポリエステル樹脂は、成形材料、接着剤、塗料などとして用いることができる。またこれらの樹脂の成形には、通常用いられている、ハンドレイアップ成形、遠心ドラム法成形、圧縮成形、注型成形、射出成形、反応射出成形、トランスファ成形、等が用いられる。

【0039】なお、以上のような本願発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再合成は、以下の

ような装置により実施可能である。

【0040】すなわち、この発明を実施するための不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、ステンレス製反応容器と、反応容器内に分解用成分を注入するための第1の注入手段と、反応容器内に触媒を注入するための第2の注入手段と、反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を注入するための第3の注入手段と、反応容器を加熱するための加熱手段と、反応容器内を冷却するための冷却手段と、反応容器内から発生する昇華する成分を含む揮発性成分を液化するための冷却器と、反応容器から冷却器へ至る経路に設けられ、反応容器から発生する昇華する成分を除去するトラップと、反応容器に設けられ、反応容器内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口と、取出口から取出された分解液を遠心分離するための遠心分離機と、遠心分離機による遠心分離によって沈殿物を除去した後の分解液を、再合成反応させるために再び反応容器内に注入するための第4の注入手段と、反応容器内に再合成用成分を注入するための第5の注入手段と、再合成反応中の反応容器内に窒素ガスを流入するための窒素流入管と、生成水を効率よく分解する手段とを備え、加熱手段により加熱し、攪拌機により攪拌しながら、反応容器内で再生不飽和ポリエステル樹脂を再合成するものである。

【0041】好ましくは、反応容器は、密閉可能であるといふ。以下、このような装置の一例を図面を用いて説明する。

【0042】図1に示す装置は、ステンレス製反応容器1であり、上部に廃棄樹脂タンク4、触媒、ジカルボン酸等分解用薬品を注入するタンク2、3、分解液用タンク13、無水マレイン酸、プロピレングリコール、スチレン等の薬品注入タンク14、15、16、を備え、窒素ガス流入管18、トラップ9、コンデンサー7、受器8、攪拌機20が付いている。加熱は熱媒ボイラー5によって行なう。分解後は反応容器下部のバルブ11を開け、遠心分離器12により、未反応物、ガラス繊維等フィラーを分離する。分解液はポンプ17でタンク13に送り、再合成に用いる。再合成には、バーシャルコンデンサー21を用いて水を留去し、グリコールの留出を防ぐ。再合成樹脂はタンク19に蓄える。

【0043】このようにステンレス製反応容器であれば、ガラス製反応容器に比して、アルカリに強く、より高温で使用することができる。そして加圧下でも使用できる。また攪拌のトルクが大きく、廃棄物/分解用成分の割合を大きくできる。

【0044】また、加圧反応容器を用いることにより、ジカルボン酸、ジアミン等の沸点以上の温度で処理するために、分解が速くできる。

【0045】この発明によれば、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物から、工業的に有用な樹脂原料を得ることができる。また、このように樹脂原料を得るためのジカ

ルボン酸、ジアミン等を用いた分解は、比較的低い温度で、かつ比較的簡単な操作で可能であるので、比較的簡易な設備をもって、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用を可能とすることができる。

【0046】また、この発明によれば、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解を高温、圧力下で行なうことにより、分解速度を促進することができる。すなわち、圧力下で反応を行なうことにより、低沸点の分解用成分を用いて、その沸点以上の温度で反応を行なうことができる。また、圧力下で反応を行なうために反応容器を密閉することは、酸化防止の点からも好ましい。

【0047】また、この発明を実施するための硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置および不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、ステンレス製反応容器を備えているといふ。このようなステンレス製反応容器は、ガラス製反応容器と比較して、アルカリに強く、より高温で使用することができるからである。また、このステンレス製反応容器は、攪拌のトルクが大きいため、分解成分の量に対する不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の量の割合を大きくすることもできる。

【0048】さらに、この発明を実施するための硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置および不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、反応容器が密閉可能であり、圧力下で使用することができるものであるといふ。圧力下で使用した際には、用いる分解用成分の沸点以上の温度で処理が可能となるため、分解促進に効果があるからである。

【0049】本発明による硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用方法によれば、廃棄樹脂を200～300℃程度の低温で分解し、これを樹脂原料として反応させ、不飽和ポリエステル樹脂を再生することができる。そしてこの程度の温度では廃棄FRP中のガラス繊維も劣化しないので再度使用することができる。

【0050】

【実施例】以下に、実施例に基づき、この発明をより具体的に説明する。

【0051】以下の実施例では、不飽和ポリエステル樹脂からなるボタンの打ち抜き屑を、ロータリーカッターミル、(株)ホーライ製Granulators U-140)によって粒径3mmに、さらに(株)吉田製作所製高速ハンマーミルにより、100メッシュに粉碎した粉末を試料として用いた。

【0052】ボタン削り屑はそのまま分解に用いた。

(実施例1)

ジカルボン酸による分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、アジピン酸20g、水酸化ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は2.0kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和

し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THF（テトラヒドロフラン）で洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.0392gで、分解率は98.0%であった。

【0053】また、分解物をTHF溶液とし、標準ポリスチレンを基準として、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により分子量を測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が525、重量平均分子量が544、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.04であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が221、重量平均分子量が229、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.04であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が233、重量平均分子量が258、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.11であった。

【0054】（実施例2）

ジカルボン酸エステルによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、フマル酸ジメチル20g、酢酸ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業（株）製TVS-N2型（キャップボルト方式）に入れ、290℃で2時間処理した。ゲージ圧は11.1kgf/cm²であった。反応後、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.0083gで、分解率は49.6%であった。

【0055】また、分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が590、重量平均分子量が836、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.42であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が167、重量平均分子量が169、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.01であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が575、重量平均分子量が829、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.44であった。

【0056】（実施例3）

ジカルボン酸エステルによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、マレイン酸ジエチル20g、酢酸カルシウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業（株）製TVS-N2型（キャップボルト方式）に入れ、250℃で5時間処理した。ゲージ圧は0.5kgf/cm²であった。反応後、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.6590gで、分解率は17.1%であった。

【0057】また、分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が635、重量平均分子量が772、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.22であった。分解物のピーク2は数平均分子量が32

4、重量平均分子量が327、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.01であった。分解物の全体ピークは数平均分子量が393、重量平均分子量が539、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.37であった。

【0058】（実施例4）

ジアミンによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、ジエチレントリアミン20g、水酸化ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業（株）製TVS-N2型（キャップボルト方式）に入れ、250℃で5時間処理した。ゲージ圧は2.0kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、THF、水、メタノールで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.1171gで、分解率は94.1%であった。

【0059】また、分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が761、重量平均分子量が814、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.07であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が317、重量平均分子量が340、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.07であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が133、重量平均分子量が136、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.02であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が337、重量平均分子量が510、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.51であった。

【0060】（実施例5）

ビスフェノールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20g、水酸化ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業（株）製TVS-N2型（キャップボルト方式）に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は0.6kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.0579gで、分解率は97.1%であった。

【0061】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が663、重量平均分子量が689、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.04であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が294、重量平均分子量が304、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が310、重量平均分子量が340、 $(\text{重量平均分子量})/(\text{数平均分子量})$ が1.10であった。

【0062】（実施例6）

2価フェノールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、ヒドロキノン20g、水酸化ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は1.5kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.0016gで、分解率は99.9%であった。

【0063】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が681、重量平均分子量が849、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.24であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が303、重量平均分子量が309、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.02であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が148、重量平均分子量が152、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が218、重量平均分子量が384、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.76であった。

【0064】(実施例7)

ジチオールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、1,2-エタンジチオール20g、水酸化カリウム0.2gをオートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、200℃で3時間処理した。ゲージ圧は3.5kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.6626gで、分解率は16.9%であった。

【0065】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCより測定した。その結果、得られた分解物は、数平均分子量が174、重量平均分子量が220、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.27であった。

【0066】(実施例8)

アミノアルコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、2-アミノエタノール20gをオートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は7.9kgf/cm²であった。反応後、ろ過し、メタノール、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、0.0031gで、分解率は99.8%であった。

【0067】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物の数平均分子量は141、重量平均分子量は152、(重量平均分子量)/(数平均分子量)は1.08であった。

【0068】(実施例9)

モノカルボン酸エステルによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、安息香酸エチル20g、酢酸亜鉛0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は1.4kgf/cm²であった。反応後、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.2874gで、分解率は35.6%であった。

【0069】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物の数平均分子量は191、重量平均分子量は250、(重量平均分子量)/(数平均分子量)は1.31であった。

【0070】(実施例10)

モノアルコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、エタノール20g、ナトリウムエチレート0.2gをオートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、200℃で3時間処理した。ゲージ圧は5.1kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.6725gで、分解率は16.4%であった。

【0071】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が947、重量平均分子量が1,236、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.31であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が438、重量平均分子量が443、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が300、重量平均分子量が304、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク4は、数平均分子量が157、重量平均分子量が165、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.05であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が228、重量平均分子量が475、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が2.08であった。

【0072】(実施例11)

モノフェノールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、フェノール10g、NaOH0.1gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、250℃で5時間処理した。ゲージ圧は1.1kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.0383gで、分解率は48.1%であった。

【0073】また、得られた分解物の分子量を、実施例

1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が452、重量平均分子量が511、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.13であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が225、重量平均分子量が228、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が359、重量平均分子量が425、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.18であった。

【0074】(実施例12)

水による分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、水20g、NaOH0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、200℃で3時間処理した。ゲージ圧は4.9kgf/cm²であった。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.5087gで、分解率は24.6%であった。

【0075】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が423、重量平均分子量が426、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が284、重量平均分子量が287、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が125、重量平均分子量が132、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.05であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が154、重量平均分子量が201、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.31であった。

【0076】(実施例13)

グリコールエステルによる分解

FRP(ガラス繊維強化プラスチック)2g、1,2-ジアセトキシエタン20g、酸化アンチモン(III)0.1gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。ゲージ圧は2.2kgf/cm²であった。反応後、ろ過し、メタノール、アセトン、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は1.5542gで、分解率は27.3%であった。

【0077】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が548、重量平均分子量が608、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.04であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が307、重量平均分子量が319、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.04であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が320、重量平均分子量が341、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が

1.07であった。

【0078】(実施例14)

再生不飽和ポリエステル樹脂の合成

実施例2で得られたフマル酸ジメチルによる分解物20.9gにプロピレングリコール21.2gを加え、触媒酢酸カルシウム0.025g、三酸化アンチモン0.01gを加え、窒素気流下で、180℃で1時間、200℃で2時間加熱した。その後、メタノールを留去し、次いで220℃に上げて、未反応のプロピレングリコールを留出させ、この温度で3時間加熱した。その結果、不飽和ポリエステル樹脂が得られた。

(実施例15)

再生ポリウレタンの合成

実施例5で得られたビスフェノールSによる分解物21.9gを無水アニソール100mlに入れ、沸騰させ、そこへテトラメチレンジイソシアナート11.2gの100ml無水アニソール溶液を滴下した。その後6時間還流を続け、冷却、ろ過し、ポリウレタンを得た。

【0079】(実施例16)

再生ポリ尿素の合成

実施例4で得られたジエチレントリアミンによる分解物21.8gを無水アニソール100mlに入れ、氷冷下にかき混ぜながら、オクタメチレンジイソシアナート38gの200ml無水アニソール溶液を滴下した。直ちにポリ尿素が析出した。その後、150℃で3.5時間反応させ、ろ過し、ポリ尿素を得た。

(実施例17)

再生ポリアミドの合成

実施例1で得られたアジピン酸による分解物21.9gにヘキサメチレンジアミン16.1gを加え、窒素雰囲気下で、220℃で1時間、270℃で3時間加熱したところ、ポリアミドが得られた。また、実施例4で得られたジエチレントリアミン分解物21.8gにアジピン酸28.3gを加え、同様に加熱し、ポリアミドを得た。

(実施例18)

再生エポキシ樹脂の合成

実施例4で得られたジエチレントリアミンによる分解物21.8gに、エポコート828(ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/eq、油化シェルエポキシ(株)製)145.8gを加え、混合後、脱気し、80℃で4時間プレキュアした。その後、150℃で4時間ポストキュアして、再生エポキシ樹脂を得た。

(実施例19)

再生フェノール樹脂の合成

実施例5で得られた4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンによる分解物21.9gに、37%ホルムアルデヒド水溶液7.8g、触媒として35%塩酸0.1mlを加え、攪拌しながら、85℃に加温し、1.5時

間、還流した。反応後、蒸発皿に反応物を入れ、170℃まで加熱した。得られたノボラック樹脂を冷却後、粉碎し、これにヘキサメチレンテトラミン2.5gを加え、140℃にて、10分間、圧縮成形して、フェノール樹脂成形物を得た。なお、触媒にカセイソーダを用いると、レゾール樹脂が得られた。

【0080】次に、ステンレス製装置を用いた実施例について以下に説明する。図1は、この発明を実施するための硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置の一例の概略構成を示す図である。

【0081】図1を参照して、この装置は、密閉可能なステンレス製100L反応容器1と、反応容器1内に注入するための分解用成分を貯蔵する第1のタンク2と、反応容器1内に注入するための水酸化ナトリウム等の触媒を貯蔵する第2のタンク3と、反応容器1内に注入するための硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を貯蔵するための第3のタンク4とを備えている。

【0082】また、反応容器1には、反応容器1を加熱および冷却するための熱媒ボイラ5と、反応容器1内の反応液を攪拌するためのモータ20により回転される攪拌機6が取付けられている。

【0083】さらに、反応容器1には、反応容器1内から発生する揮発性成分を液化するための冷却器7と、冷却器7により液化された液体を受けるための受器8が設けられている。

【0084】ここで、反応容器1内から発生する揮発性成分のうちには、フタル酸等の昇華性成分も含まれるが、このような昇華性成分が直接冷却器7内に送り返されると、固体化して冷却器7の管部を詰まらせるおそれがある。そこで、この装置においては、反応容器1から冷却器7へ至る経路に、トラップ9が設けられている。このトラップ9は、図2に示すように構成され、ここでフタル酸等の昇華性成分が除去される。

【0085】さらに、反応容器1は、その下部に、反応容器1内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口10を有している。

【0086】また、この装置は、取出口10から取出された分解液から未反応物およびガラス繊維等のフィラーを除去するための遠心分離機12を備えている。

【0087】さらに、この装置は、遠心分離により沈殿物が除去された後の分解液を、再合成反応させるために再び反応容器1内に注入するために貯蔵する第4のタンク13と、反応容器1内に注入するための再合成に必要な成分を貯蔵する第5のタンク14、第6のタンク15および第7のタンク16と、再合成反応中の反応容器1内に窒素ガスを流入するための窒素流入管18と、水を留去しグリコールの留出を防ぐバーシャルコンデンサー21とを備えている。

【0088】このように構成される再利用装置を用いて、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再

合成反応は、以下のように行なわれる。

【0089】まず、反応容器1内に、第1のタンク2より分解用成分を注入した後、冷却水を流して冷却器7を作動させる。この冷却器7により、反応中に発生した揮発性成分は液化され、受器8に溜められる。受器8内の液体は、適宜反応容器1内に戻される。また、フタル酸等の昇華性成分は、冷却器7に至る前に予めトラップ9で除去される。

【0090】次に、モータ20により攪拌機6を回転させて、反応容器1内の溶液の攪拌を開始する。続いて、第2のタンク3より触媒として水酸化ナトリウムを反応容器1内に注入した後、熱媒ボイラ5を用いて反応容器1内を加熱する。ついで、第3のタンク4より不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を反応容器1内に投入し、分解反応を行なわせる。

【0091】分解反応終了後、熱媒ボイラ5を冷却に切換えて、所定の温度まで反応容器1内を冷却する。そして、バルブ11を開けて、反応容器1内の分解液を取出口10より取出す。取出された分解液は、遠心分離機12により遠心分離され、沈殿物が除去された後、ポンプ17で第4のタンク13に送られる。

【0092】以上の分解反応により得られた分解液は、次に再合成反応のため、再び反応容器1内に注入される。

【0093】次に、反応容器1内に、第5のタンク14よりたとえば再合成用成分として無水マレイン酸を注入し、さらに第6のタンク15よりたとえば再合成用成分としてプロピレングリコールを注入する。続いて、熱媒ボイラ5により反応容器1内を加温して、再合成反応を行なわせる。なお、再合成反応においては、窒素流入管18より窒素ガスを流入し、バルブを切替えてバーシャルコンデンサー21を使用し、攪拌機6により反応液の攪拌を行なう。

【0094】反応後、冷却した後、反応容器1内に第7のタンク16よりたとえばスチレンを注入して、再生不飽和ポリエステル樹脂が得られる。この再生樹脂をタンク19に貯蔵する。

【0095】以下、この装置を用いて、硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再合成を行なった実施例について説明する。

(実施例20)

ステンレス製装置でのジカルボン酸による分解
ステンレス製100L反応容器1に、薬品注入タンク2よりアジピン酸40kgを入れ、コンデンサー7の冷却水を流し、攪拌機6を回転させ攪拌(24rpm)を始めた。次いで、薬品注入タンク3より苛性ソーダ60gを入れ、熱媒ボイラ5により温度を上げた。次いで、タンク4より不飽和ポリエステルボタン削り屑20kgを投入した。280℃に昇温後、3時間処理した。分解物を酢酸で中和し、反応容器下部のバルブ11を開け、

分解物を60kg得た。分解率は100%であった。

(実施例21)

ステンレス装置での不飽和ポリエステル樹脂の再合成
実施例20で得られたアジピン酸による分解物30kgを薬品注入タンク13より反応容器1に入れ、次いで無水マレイン酸8.9kgを薬品注入タンク14より入れ、プロピレングリコール17.4kgを薬品注入タンク15より加えて、窒素流入管18より窒素を60L/時で流し、攪拌(84rpm)、加温し、パーシャルコンデンサー21用いて水を留去して、210℃で4時間反応させた。その後、冷却し、ハイドロキノン3.7g、スチレン22.4kgを薬品注入タンク16より加え、74.6kgの再生不飽和ポリエステル樹脂を得た。

【0096】なお、不飽和ポリエステル樹脂の分解に関しては、たとえば、文献(国際公開WO94/25517)に、グリコールを用いた不飽和ポリエステル樹脂の分解技術が開示されている。しかしながら、上述した実施例のうち、ジカルボン酸、ジアミン、ビスフェノール誘導体、ジチオール、アミノアルコール、モノアルコールによる分解は、グリコールによる分解より分解速度が速かった。以下、比較のために、グリコールを用いた分解についての実験結果を示す。

【0097】(比較例1)

エチレングリコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、エチレングリコール20g、NaOH0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、250℃で5時間処理した。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.7683gで、分解率は61.6%であった。

【0098】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様に、GPCより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は数平均分子量が269、重量平均分子量が334、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.24であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が229、重量平均分子量が231、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が141、重量平均分子量が145、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が182、重量平均分子量が253、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.39であった。

【0099】(比較例2)

エチレングリコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、エチレングリコール20g、NaOH0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、280℃で3時間処理した。反応後、塩酸

で中和し、ろ過し、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.7213gで、分解率は63.94%であった。

(比較例3)

エチレングリコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物2g、エチレングリコール20g、NaOH0.2gを、オートクレーブ耐圧硝子工業(株)製TVS-N2型(キャップボルト方式)に入れ、290℃で3時間処理した。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は0.4891gで、分解率は75.55%であった。

【0100】また、得られた分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が235、重量平均分子量が237、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.01であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が156、重量平均分子量が159、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.02であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が156、重量平均分子量が165、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.06であった。

【0101】(比較例4)

エチレングリコールによる分解

硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール40g、NaOH2gを、攪拌機、冷却器付きの1L3ツ口丸底フラスコに入れ、200℃で9時間処理した。反応後、塩酸で中和し、ろ過し、水、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は4.2357gで、分解率は47.64%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を実施するための硬化不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置の一例の概略構成を示す図である。

【図2】図1の装置のトラップを説明するための図である。

【符号の説明】

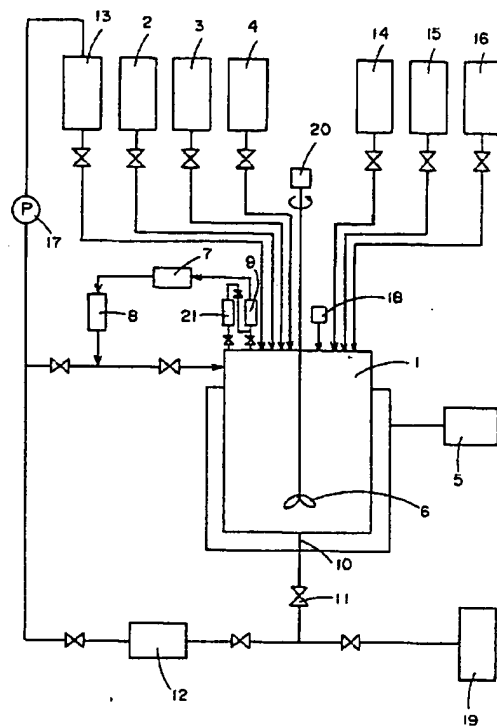
- 1 反応容器
- 2 第1のタンク
- 3 第2のタンク
- 4 第3のタンク
- 5 熱媒ボイラ
- 6 攪拌機
- 7 冷却器
- 8 受器
- 9 トラップ
- 10 取出口
- 11 バルブ
- 12 遠心分離機
- 13 第4のタンク

- 14 第5のタンク
- 15 第6のタンク
- 16 第7のタンク
- 17 ポンプ
- 18 窒素流入管

- 19 再生不飽和ポリエステル樹脂タンク
- 20 モータ
- 21 パーシャルコンデンサー

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【図1】



【図2】

